

② 日本国特許庁 (JP) ③ 特許出願公開
 ④ 公開特許公報 (A) 昭60-169445

⑤ Int.Cl.
 C 07 C 60/66
 B 01 J 31/12
 C 07 C 68/66

識別記号 場内整理番号
 7055-4H
 7059-4G

⑥ 公開 昭和60年(1985)9月2日
 審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑦ 発明の名称 芳香族カーボネットの改良された製造方法

⑧ 特願 昭59-266546

⑨ 出願 昭59(1984)12月19日

優先権主張 ⑩ 1983年12月27日⑪米国(US)⑫565896

⑬ 発明者 ピクター・マーク アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マリーゴールド、コート、701番

⑭ 出願人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番

⑮ 代理人 律師士 生沼 徳二

第 一 章

1. 発明の名称

芳香族カーボネットの改良された製造方法
 2. 特許請求の範囲

1. 脂肪族のエステル交換触媒の存在下でフェノール性化合物をジ脂肪族カーボネット又は脂肪族芳香族カーボネットと反応させることから成る、脂肪族芳香族カーボネット、ジ芳香族カーボネット及びこれ等の混合物から選ばれた芳香族カーボネットを製造する方法において、触媒として一般式



(R及びR'はSn及びTiから選択され、

各自/個炭化水素基及び/個炭化水素オキシ基から選択される)で終わされる少なくともノ釣の化合物を用いることを特徴とする改良方法。

2. Rが/個炭化水素基から選ばれた特許請求

の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記/個炭化水素基が脂肪族/個炭化水素基から選ばれた特許請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 前記/個脂肪族炭化水素基がアルキル基及びシクロアルキル基から選ばれた特許請求の範囲第3項に記載の方法。

5. 前記/個炭化水素基が/個芳香族炭化水素基から選ばれた特許請求の範囲第4項に記載の方法。

6. 前記/個芳香族炭化水素基がアリール基、アルアルキル基及びアルカリル基から選ばれた特許請求の範囲第5項に記載の方法。

7. Rが/個炭化水素オキシ基から選ばれた特許請求の範囲第6項に記載の方法。

8. 前記/個炭化水素オキシ基がアルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれた特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9. 前記触媒が存在する脂肪族芳香族カーボネット又はジ脂肪族カーボネットの量に対して約

10) ～約25重量パーセントの範囲である等軽鋼
素の範囲第1項に記載の方法。

11) 又がSnである等軽鋼素の範囲第2項に記
載の方法。

12) Rがアルキル基である等軽鋼素の範囲第
10) 項に記載の方法。

13) 前記アルキル基がブチルである等軽鋼素の
範囲第11) 項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

3.1 発明の背景

ジ脂肪族カーボネート、脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートのような有機
カーボネートは一般に、有機酸又は無機酸の
ような酸結合剤の存在下でフェノール又はアルコ
ールとホスゲンとの反応によって製造されることが便利である。しかし、ホスゲンの毒性のため、
これらの有機カーボネートの製造においてホスゲ
ンの使用をさけるのが望ましい場合がある。

ジアルキルカーボネートのようなジ脂肪族
カーボネートは、ホスゲンを用いる方法以外の方

法によつてアルコールから製造しうる、即ち、無
機酸素及び無機酸から無機的に製造しうるので、ホ
スゲンを使用することなく、これらのジ脂肪族カ
ー ボネート及びジ芳香族カーボネートを製造するこ
とは可能である。このようなホスゲンを使用し
ない方法は、英國特許第6,456,626号及び第6,456,
627号に記載されている。これらの特許には、
ルイス酸から選ばれた触媒の存在下でジアルキル
カーボネート及びフェノールからアルキルアリ
ルカーボネート及びアリルカーボネートを製
造することが開示されている。

しかしながら、ジ脂肪族カーボネートからの
脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボ
ネートの製造に、現在通用しうるものよりもと
熱量的なホスゲンを使わない方法が通用できれば最
も好都合である。従つて、脂肪族芳香族カーボ
ネート及びジ芳香族カーボネートの製造にホスゲ
ンを使用しない方法を提供することが本発明の目
的である。

3.2 発明の要約

本発明は、一般式

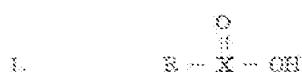


(式中XはSn及びTiから選ばれ、
Rはノ釈炭化水素基及びノ釈炭化水素オキシ基か
ら選ばれる)

によつて製わされる化合物である触媒の無機量を
用いてジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カ
ー ボネート及びジ芳香族カーボネートを製造する
エステル交換方法に関する。

3.3 発明の記載

本発明は、ジ脂肪族カーボネートから芳香族
カーボネートを製造する改良されたエステル交換
方法に関する。その改良は一般式



(Xはノ釈基及びノ釈Tiから選ばれ、
Rはノ釈炭化水素基及びノ釈炭化水素オキシ基か
ら選ばれる)

Rはノ釈炭化水素基及びノ釈炭化水素オキシ基か
ら選ばれる)

で表わされる化合物である触媒の存在下で反応を行なうことから成る。

Rによつて表わされる炭化水素基は、ノ釈脂
肪族炭化水素基及びノ釈芳香族炭化水素基から選
ばれる。これらのノ釈脂肪族炭化水素基及びノ
釈芳香族炭化水素基はアルキル基、シクロアルキ
ル基、アリール基及びアルアルキル基及びアルカ
リール基を含む。

好ましいアルキル基は、ノ～約1/2倍の炭素
原子を含むものである。これらには直鎖アルキ
ル基及び枝分れアルキル基がある。これらのアル
キル基をいくつか例示すると、メチル、エチル、
プロピル、イソブロピル、ブチル、ターチャリ
ブチル、ベンチル、エオベンチル、ヘキシル及び
ヘプチルがあるが、これらに限られるない。

Rによつて表わされる好ましいアリール基は
約1/2倍の炭素原子を含むものであり、フェニ
ル、ナフチル及びフェニルを含む。

Bで表わされる好ましいシクロアルキル基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。これらには、シクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシル及びシクロヘプチルがあるが、これ等に限定されない。

また表わされる好ましいアルカリル及びアルアルキル基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。

Bで表わされる、 β -氷炭化水素オキシ基はアルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる。好ましいアルコキシ基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。アルコキシ基の例をいくつかあげると、メトキシ、エトキシ、ブロボキシ、イソブロボキシ及びブトキシがあるが、これ等に限定されない。好ましいアリールオキシ基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものであり、フェノキシ、ビフェニルオキシ及びナフトキシがある。

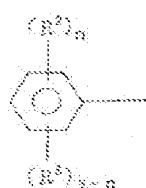
式1の好ましい化合物は、R¹が、氷炭化水素基から選ばれるものである。

式1の無機化合物の限定されないいくつかの

アル基及び核分れアルキル基がある。これらのアルキル基のいくつかの例にはメチル、エチル、ブロボル、イソブロボル、ブチル、ターシャリーブチル、ベンゼル、エオベンゼル及びヘキシルがあるが、これらに限定されない。好ましいシクロアルキル基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。

より好ましくは、R²は直鎖アルキル基、好ましくは、 α -メチル基の環炭素原子を含むものから選ばれる。

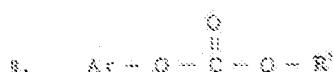
また表わされる、 β -氷炭化水素基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。これらは、フェニル、ビフェニル及びナフチルを含む。Aで表わされる好ましいアリール基は、一般式



(式中R²は、氷炭化水素基及びハロゲン基から選

ばれる)、 β -メチル基の環炭素原子を含むものである。これらには、ブチルスズオキシドヒドロキシド、メチルスズオキシドヒドロキシド、フェニルスズオキシドヒドロキシド、メチルオクタンオキシドヒドロキシド、ブロボルオクタンオキシドヒドロキシド、ベンジルスズオキシドヒドロキシド及びブチルオクタンオキシドヒドロキシドがある。

本発明により製造される芳香族カルボネートには、脂肪族芳香族カルボネート及び芳香族カルボネートがある。脂肪族芳香族カルボネートは一般式



(式中R¹は、 β -氷炭化水素基から選ばれ、R²は、 β -氷炭化水素基から選ばれる)によつて表わされる。

Bで表わされる好ましい、 β -氷炭化水素基はアルキル基及びシクロアルキル基である。好ましいアルキル基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。これらのアルキル基には直鎖アルキ

ル基及び核分れアルキル基がある。これらのアルキル基のいくつかの例にはメチル、エチル、ブロボル、イソブロボル、ブチル、ターシャリーブチル、ベンゼル、エオベンゼル及びヘキシルがあるが、これらに限定されない。好ましいシクロアルキル基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。

R²で表わされる、 β -氷炭化水素基にはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基及びアルカリル基を含む。好ましいアルキル基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。これらには直鎖アルキル基及び核分れアルキル基が含まれる。R²により表わされる好ましいシクロアルキル基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。好ましいアリール基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものであり、フェニル、ナフチル及びビフェニルがある。R²で表わされる好ましいアルアルキル及びアルカリル基は、 α -メチル基の環炭素原子を含むものである。

R²で表わされる好ましいハロゲン基は、塩素及び溴素である。

ジ芳香族カルボネートは一般式



（彼等が被難途の通りである）

卷之三

本発明の脂肪酸芳香族カルボネートは式1の
触媒の触媒量の容積下で少くとも1種のシ脂肪族
カルボネートを少くとも1種のフェノールとの反
応により製造される。シ脂肪族反応物質は一般
式



（或半数は漸進の通りである）

を教わられる。 他の著者は同じでも異なるつてもよい。 フェノール反応物質は一般的

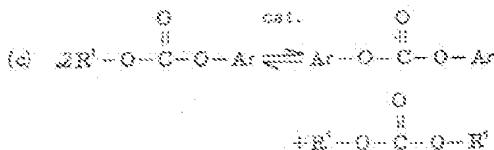


(成年女教徒の通り)

次にウチノカツを説く。

フェノールとアセチルアセト酸の反応は
既

この医療統一機関

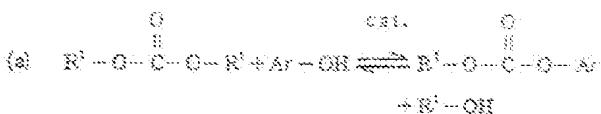


（参考文献及び cat. は前述の通り）

卷之三

式(3)、(4)及び(5)によつて表わされる反応は約600°C～約300°C、好ましくは約150°C～約250°Cの温度において、熱測の存在下又は不存在下で液相において行なわれる。これらの反応は大気圧より低い圧力から高い圧力の範囲、例えば約0.1～約50気圧において行なわれる。これらの反応は大気圧下で容易に進む。

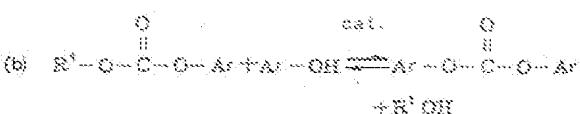
式(8)及び(9)で表わされる反応は平衡反応であるため、反応が完了するまで平衡を逐次的に移動を繰り返すように、形成されたアルコールを除去するのが有利である。アルコール細胞は蒸留により最もよく除去されるので、式(8)及び(9)により微



（式中 R' 及び α' は前述の通りであり。 c_{st} は無質量の本筋筋の触線である）

によって翻訳される。

本発明のシラサギ族カーボネットは2つの方法のいずれかで製造される。第1の方法は純素質の本発明の触媒の存在下で、上記のように製造された脂肪族芳香族カーボネットとフェノールとの反応を含む。この反応は一般式



(式中 A_0 , R' 及び c_{ai} は前述の通り)

就よって義わざれる、

第三の方法は、結核素の本物質の結核の存否下で脂肪族芳香族カルボネートと、それ自身又はその他の脂肪族芳香族カルボネートの反応を含む。

わされる式における反応物質は、 $\text{R}'-\text{OR}$ 蘭生物が $\text{Ar}-\text{OH}$ 反応物質より低い沸点を有し、形成されるにつれ溜出しうるようにならざれるのが要旨しい。本発明の方法において低級シ羅筋族カーボネート又は脂肪族芳香族カーボネートが好ましい反応物質である。即ち上記脂肪族芳香族カーボネート及びシ羅筋族カーボネートの量が炭素数／～約本の低級アルキル基であるのはこのためであ

式(6)で表わされる反応によるジ芳香族カーボネートの製造はされ、ジ脂肪族カーボネート共生成物の蒸留によつても都合よくなる。このために脂肪族芳香族カーボネート反応物質は、ジ脂肪族カーボネート共生成物が容易に検出するよう位經脂肪族芳香族カーボネートである。即ち脂肪族芳香族カーボネート中の n^2 が炭素数/2の倍の絶縁アリキル基であるなどは好ましい。

本発明のラバ音響カーボネットの製造においては、反応工程が簡潔的であり、同じ反応容器の中で行なわれることが解ましい。即ち、脂肪族

芳香族カーボネートはジ脂肪族カーボネート及びフェノールの反応によつて一度形成されると、反応容器から除去されず、フェノールとさらに関連してジ芳香族カーボネートを形成する。

理論的には、ジ芳香族カーボネートを製造するのにジ脂肪族カーボネートノモルにつきフェノール2モルが必要であるが、実際には過剰のフェノール反応物質を用いるのが一般に好ましい。とくに、例えば脂肪族芳香族カーボネートを製造するのにジ脂肪族カーボネートをフェノールと反応させる場合、過剰のフェノールを用いることが一般的に好ましく、またジ芳香族カーボネートを製造するための脂肪族芳香族カーボネートとフェノールとの次の反応の間に過剰のフェノールが存在することも好ましい。一般にジ脂肪族カーボネートからジ芳香族カーボネートを製造する際に連続法を用いることが好ましいので、用いるジ脂肪族カーボネート反応物質ノモルにつき2モル以上のフェノールを使用するのが従来して好ましい。

この発明の交換反応において用いられる本發

及び脂肪族芳香族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネート及びの芳香族カーボネートを製造することに關するが、この触媒はエステル交換反応によるその他のエステル、特にその他の芳香族エステルの製造においても有効であると言える。

好ましい具体例の記載

本発明をより詳しく明確に説明するために次の実施例を示す。実施例は、ここで開示され請求されている本発明を限定するのではなくむしろ例示と考えられるべきである。実施例においてすべての部及び百分率は別に記載がなければ重量を基準とする。

次の例は、機用のルイス酸触媒を用いてジ脂肪族(ジアルキル)カーボネートから脂肪族芳香族(アルキルアリール)カーボネート及びジ芳香族(アリール)カーボネートを製造することを説明する。これらの例は本発明の範囲外であり、単に比較的目的で示される。

例 1

かく拌機、温度計、及びガラス管栓が充て

明の触媒の量は、触媒量である。触媒量とは、ジ脂肪族カーボネート及びフェノールから脂肪族芳香族カーボネートを、脂肪族芳香族カーボネート及びフェノールからジ芳香族カーボネートを製造するエステル交換反応において触媒として有効な量を意味する。一般に、この量は用いるジ脂肪族カーボネート又は脂肪族芳香族カーボネート反応物質の量に対して約0.01～約2.5重量パーセントの範囲であり、好ましくは約0.1～約2.0の重量パーセントである。

理論に縛られるわけではないが、本発明の触媒はルイス酸及びプロトン性の酸の混成物であるため、改良された触媒活性を示すと考えられる。即ち式1の触媒はルイス酸の性質を示し電子対受容体として作用し、またプロトン性の酸の性質を示しプロトン供与体として作用する。

さらに、式1の本発明の触媒は、任意のエステル交換反応の触媒として作用するにも有効であると考えられる。このように、ここにおける開示及び実施例は、それぞれジ脂肪族カーボネート

んされ、温度計と電熱冷却器を有する熱板ハッドでキャップされたノット長のカラムを備えた500ミリリットルの四つ口フラスコへ、フェノール180.2g(2.0モル)及びジブチルスズマレート触媒4gを入れる。この混合物をかく拌しながら180℃に加熱する。この温度に達したら、炭酸ジエチル28.5g(0.25モル)を添加瓶斗から添加する。炭酸ジエチルの添加は、ボット温度を180℃又はその付近に維持するため一滴ずつ約1時間かけて行なわれる。炭酸ジエチルの添加が完了した後、蒸離するエチルアルコールを継続的に集め、集めた量を記録する。反応を2時間続ける。2時間の反応時間の終わりに、反応混合物を秤量し、炭酸エチルフェニル及び炭酸ジフェニルをガスクロマトグラフィーで分析する。結果は表1に示される。

例 2

ジブチルスズマレート触媒4gをジブチルスズジアセテート触媒4gに加えることを除き、例1の操作をほぼくり返す。結果を表2に示す。

次の実施例は、本発明の触媒を用いてジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートを製造することを説明する。

例 3

かく拌機、温度計、及びガラス管旋体が充てんされた温度計及び送風冷却器を有する蒸留ヘッドでキャップされたノフィート長のカラムを備えた500ミリリットルの四つ口フラスコへ、フェノール/水素ヨウ素(ムクモル)及びブチルスズオキシドヒドロキシド触媒をを入れる。この混合物をかく拌しながら180°Cに加熱する。この温度に達したら、炭酸ジエチル29.5gを添加漏斗から滴加する。炭酸ジエチルの添加は、ボット温度を180°C又はその附近に保つためにノ微ずつ約1時間かけて行なわれる。炭酸ジエチルの添加が完了した後、過剰するエチルアルコールを連続的に止め、煮めた蓋を封緘する。反応は2時間続けられ、この反応時間の終わりに反応混合物を秤量

し、炭酸ジエチル及び炭酸ジフェニルをガスクロマトグラフィーで分析する。結果を表1に示す。

表 1					
	アルキルアリル	ジアリール	カルカーボネート(モル%)	カーボネート(モル%)	
例 3 触媒: 過酸アルコール(2) No. (g) 3時間 3時間 2時間 2時間 2時間					
1 4.0 2.2 4.4 6.6 2.7 3.3					
2 4.0 1.8 3.9 5.7 0.7 0.0					
3 4.0 1.5 4.5 10.7 2.6 4.2					

表1のデータは、本発明の方法、即ち式1の触媒を用いる方法が、慣用のルイス酸触媒を用いる方法よりも、ジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートを製造する場合により効果的であることを明らかに示している。このように例3を例ノ及びると比較すると、本発明の方法が本発明の範囲外の方法よりも、脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートをより多く形成する結果をもたらすことが示されている。

上記記載に照らして本発明のその他の変形や変更が可能であることは明らかである。従つて記載された本発明の具体例において、特許請求の範囲により明らかにされた本発明の意図する範囲内であれば変更をなしうることは当然である。